

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003462

International filing date: 02 March 2005 (02.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-057153  
Filing date: 02 March 2004 (02.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/003462

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

03.03.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月 2日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-057153  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

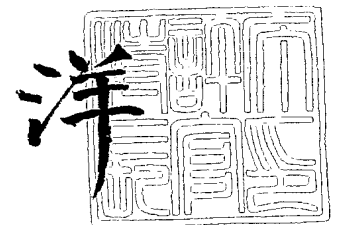
J P 2 0 0 4 - 0 5 7 1 5 3

出願人 東レ株式会社  
Applicant(s):

2005年 4月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3030803

【書類名】 特許願  
【整理番号】 45B03200-A  
【提出日】 平成16年 3月 2日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 59/02  
C08J 5/24  
B32B 3/12  
B32B 5/08

【発明者】  
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内  
【氏名】 三好 直美

【発明者】  
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内  
【氏名】 吉岡 健一

【発明者】  
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内  
【氏名】 黒木 基弘

【発明者】  
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内  
【氏名】 和田原 英輔

【発明者】  
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内  
【氏名】 大背戸 浩樹

【特許出願人】  
【識別番号】 000003159  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号  
【氏名又は名称】 東レ株式会社  
【代表者】 榊原 定征  
【電話番号】 077-533-8175

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005186  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

次の構成要素 [A]、[B]、[C] からなるハニカム自己接着用プリプレグであって、構成要素 [C] が [A] の外表面側に配置されているプリプレグ。

[A]：連続繊維からなる強化繊維

[B]：マトリックス樹脂

[C]：空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂

## 【請求項 2】

構成要素 [C] の空隙率が 15%～90%である請求項 1 に記載のプリプレグ。

## 【請求項 3】

構成要素 [C] が長繊維不織布である請求項 1 または 2 に記載のプリプレグ。

## 【請求項 4】

構成要素 [C] の単位面積あたりの重量がプリプレグ片面において  $2\text{ g/m}^2 \sim 20\text{ g/m}^2$  の範囲内にある請求項 1～3 のいずれかに記載のプリプレグ

## 【請求項 5】

構成要素 [A]、[B] および [C] の重量比が次式であらわされる請求項 1～4 のいずれかに記載のプリプレグ。

$$1 < [A] / ([B] + [C]) < 1.5$$

## 【請求項 6】

構成要素 [C] の熱可塑性樹脂がポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、およびポリアラミドからなる群から選ばれる 1 以上の樹脂からなる請求項 1～5 に記載のプリプレグ。

## 【請求項 7】

構成要素 [A] が炭素繊維である請求項 1～6 のいずれかに記載のプリプレグ

## 【請求項 8】

構成要素 [A] が織物状である請求項 1～7 のいずれかに記載のプリプレグ。

## 【請求項 9】

構成要素 [B] が熱硬化性樹脂からなる請求項 1～8 のいずれかに記載のプリプレグ。

## 【請求項 10】

次の構成要素 [A]、[C]、[D]、[E] からなるハニカム積層複合材料であって、構成要素 [C] がハニカムとそれに隣接する構成要素 [A] との間に配置されている積層複合材。

[A]：連続繊維からなる強化繊維

[C]：空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂

[D]：マトリックス樹脂硬化物

[E]：ハニカム

## 【請求項 11】

ASTM D1781 に準拠したクライミングドラムピールトルクが  $33\text{ N} \cdot \text{m/m}$  以上である請求項 10 に記載の積層複合材。

## 【請求項 12】

請求項 1～9 のいずれかに記載のプリプレグとハニカムとを接触させて積層し、その接触部に圧力を加えたまま前記構成要素 [B] を硬化させる、積層複合材の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プリプレグおよび積層複合材

【技術分野】

【0001】

本発明は、軽量かつ高強度、高剛性のハニカム積層複合材に関し、特に、ハニカムとの自己接着性に優れるプリプレグとそれを用いたハニカム積層複合材に関する。

【背景技術】

【0002】

強化繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、その優れた力学物性などから、航空機、自動車、産業用途に幅広く使われている。近年、その使用実績を積むに従い、繊維強化複合材料に対する要求特性はますます厳しくなっている。繊維強化複合材料の力学物性や耐久性を十分に引き出すためには強度低減に繋がる欠陥を少なくすることが重要である。特に航空機用構造材料や内装材においては、軽量化の観点から、繊維強化複合材料をスキンパネルとしてハニカムサンドイッチパネルに用いるケースが増加している。これらハニカムサンドイッチパネルのハニカムコアとしては、アラミドハニカム、ガラスハニカム、アルミニウムハニカムが使用される。ハニカムサンドイッチパネルの製造においては、従来、プリプレグとハニカムコアとの接着に際し、フィルム状に加工した接着剤をハニカムコアとプリプレグの積層体との間に挟み込み、その後コキュアして接着する方法が使用されていたが、航空機用途分野におけるコスト低減化への要望が強まるに従い、最近ではプリプレグをハニカムコアの両面に積層し、加熱することによってプリプレグの硬化とプリプレグとハニカムコアとの接着を同時に行なう、いわゆる自己接着ハニカムコキュア成形法が主流となっている。この自己接着ハニカムコキュア成形法には、スキンパネルとなるプリプレグとハニカムコアとの接着性を極力高めることが求められているが、プリプレグより滲み出た樹脂により接着させるため、使用する樹脂とハニカムコアとの相性など複雑な要因を考慮する必要があるなど、接着性を十分に確保するのは従来は困難であった。

【0003】

この課題に対して、プリプレグのマトリックスを改質して自己接着性を高める手法としてマトリックス樹脂中またはプリプレグ表面に、熱可塑性樹脂粒子を配合することが開示されている（例えば特許文献1、2参照）。一般に、自己接着ハニカムコキュア法においては、ハニカムに接したマトリックス樹脂が流動硬化することによってスキンとハニカムとの接着部にフィレットが形成されるが、特許文献1または特許文献2に開示された方法では、このフィレット中に熱可塑性樹脂粒子が流入することによって高靱化され、自己接着性が得られる。しかしながら、この方法では十分な自己接着強度を得るためにはマトリックス樹脂中に多量の熱可塑性樹脂粒子を配合しておく必要があり、プリプレグのタック性が著しく失われ取り扱い性が低下したり、マトリックス樹脂の特性に悪影響を及ぼして成形板の力学的特性やポロシティが発生しやすくなるなどの問題があった。また、ハニカム壁とプリプレグの強化繊維が近接する箇所では、樹脂量が少なくなるため高靱性化の効果も小さく、成形条件などの要因によってフィレットがうまく形成されないと、自己接着強度が極端に低くなるという問題もあった。

【0004】

一方、従来よりハニカムを用いない繊維強化複合材の層間を強化する手法として、層間に熱可塑性樹脂を配する技術が知られており、その形態として、フィルム状（インターリーフ）、繊維状、粒子状等のものが知られている（例えば特許文献3～5参照）。これらは、プリプレグの表面に各種の熱可塑性樹脂を配置することによって、成形後の層間に高靱性の層を形成させるものである。層間を高靱性化することにより、外部から衝撃荷重が加わった場合の層間クラックを抑止することができ、複合材料の耐衝撃性や衝撃後の残存強度を高くすることができることが知られている。

【0005】

しかしながら、こうした様々な形態の熱可塑性樹脂層を層間以外の箇所、たとえば前述

のハニカムサンドイッチ積層複合材のスキン層に適用することは従来知られていなかった。

【特許文献1】 米国特許 2002/0079052 A1号公報

【特許文献2】 特再 1999-002586号公報

【特許文献3】 特開平 1-320146号公報

【特許文献4】 特許第 3387100号公報

【特許文献5】 特開昭 63-162732号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、スキン材に要求される諸特性を満たしながらハニカムとの自己接着性に優れたプリプレグと、それによる軽量で力学特性に優れたハニカム積層複合材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のプリプレグは上記目的を達成するために次のような構成を有する。すなわち、次の構成要素 [A]、[B]、[C] からなるハニカム自己接着用プリプレグであって、構成要素 [C] が [A] より外表面側に配されているプリプレグである。

【0008】

[A] : 連続繊維からなる強化繊維

[B] : マトリックス樹脂

[C] : 空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂

また、本発明のハニカム積層複合材は上記目的を達成するために次のような構成を有する。すなわち、次の構成要素 [A]、[C]、[D]、[E] からなるハニカム積層複合材料において、構成要素 [C] がハニカム層とそれに隣接する構成要素 [A] との間に配されている積層複合材である。

【0009】

[A] : 連続繊維からなる強化繊維

[C] : 空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂

[D] : マトリックス樹脂硬化物

[E] : ハニカム

また、本発明は、前記のプリプレグとハニカムとを接触させて積層し、その接触部に圧力を加えたまま前記構成要素 [B] を硬化させる前記積層複合材の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、以下に説明するとおり、スキン材に要求される諸特性を満たしながらハニカムとの自己接着性に優れたプリプレグと、それによる軽量で力学特性に優れたハニカム積層複合材を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の最良の実施形態の例を説明する。

【0012】

本発明に構成要素 [A] として用いられる要素は連続繊維からなる強化繊維であり、複合材料の使用目的に応じた様々なものが使用できる。本発明に用いる強化繊維の具体例としては、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、タングステンカーバイド繊維、ガラス繊維などがあげられる。強化繊維は複数種を組合わせて使用することもできる。これらのうち比強度、比弾性率が良好で軽量化に大きな寄与が認められる炭素繊維や黒鉛繊維が本発明には良好である。炭素繊維や黒鉛繊維は用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維や黒鉛繊維を用いることが可能であるが、繊維本来の引張強度やハニカムサンドイッチパネルとしたときの耐衝撃性が高いという面から、いわ

ゆる高強度炭素繊維が好ましい。すなわち、ストランド引張試験におけるストランド引張強度 4.4 GPa 以上が好ましく、4.6 GPa 以上がより好ましい。かかるストランド引張強度は高ければ高いほど好ましいが、4.9 GPa 程度もあれば十分な場合が多い。10 GPa を超えると得られる複合材料の加工性が悪くなる場合がある。また、引張り破断伸び 1.7 % 以上が好ましく、1.8 % 以上がより好ましい。かかる引張破断伸びも高ければ高いほど好ましいが 2.0 % 程度もあれば本発明の目的として十分な場合が多い。尚、ここでいうストランド引張試験とは束状の炭素繊維に下記組成の樹脂を含浸させ、130℃で35分間硬化させた後、JIS R7601 (1986) に基づいて行う試験をいう。

#### 【0013】

##### \*樹脂組成

・ 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシル-カルボキシレート (ERL-4221、ユニオンカーバイド社製)

100重量部

・ 3フッ化ホウ素モノエチルアミン (ステラケミファ株式会社製) 3重量部

・ アセトン (和光純薬工業株式会社製) 4重量部

また、強化繊維は引張弾性率 E が 200 GPa 以上であることが好ましい。引張弾性率 E が高い強化繊維を用いることは、自己接着性評価の 1 つであるクライミングドラムピール法において高強度を得ることに繋がる。かかる引張弾性率 E はより好ましくは 210 GPa 以上であり、さらに好ましくは 220 GPa 以上である。かかる引張弾性率は高ければ高いほど好ましいが 230 GPa 程度もあれば本発明の目的として十分な場合が多い。

#### 【0014】

700 GPa を超えると得られる複合材料がもろくなり耐衝撃性が低下する場合がある。

#### 【0015】

また、本発明に構成要素 [A] として用いられる連続繊維からなる強化繊維としては、炭素繊維や黒鉛繊維と他の強化繊維を混合して用いてもかまわない。強化繊維はその形状や配列を限定されず、たとえば、単一方向、ランダム方向、シート状、マット状、織物状、組み紐状であっても使用可能であるが、なかでも二次元織物を好ましく用いることができる。この場合、織物組織としては特に限定されないが平織、綾織、絡み織、縐子織といった織物が好ましい。特に平織構造が薄い成形体を造りやすいという点で、適している。織物の織糸は繊維束からなるが、一つの繊維束中のフィラメント数が 2500~5000 本の範囲が好ましい。2500 本を下回ると繊維配列が蛇行しやすく強度低下の原因となりやすい。また、5000 本を上回るとプリプレグ作製時あるいは成形時に樹脂含浸が起こりにくい。より好ましくは 2800~25000 本の範囲である。特にフィラメント数 5000 本以上のものがハニカムスキンパネルの表面平滑性向上の観点から好ましい。また、多数本の炭素繊維からなる実質的に撚りのない扁平な炭素繊維マルチフィラメント糸を織糸とした織物を用いることは、織物プリプレグを長時間放置しておいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起こりにくいため、プリプレグのタック性の経時変化を抑制するため好ましい。また、成形中のプリプレグにおいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起こりにくいため、硬化後のハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性向上をもたらすため好ましい。ここで「実質的に撚りが無い」とは、糸長 1m 当たり 1 ターン以上の撚りが無い状態をいう。特に、実質的にマルチフィラメント糸に撚りがなく、集束性がフックドロップ値で 100~1000 mm、好ましくは 100~500 mm の範囲にあるマルチフィラメント糸からなる織物を用いることが、織物繊維の動きを小さくし織糸の扁平状態を維持しやすく、プリプレグのタック経時変化抑制およびハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性向上の観点から好ましい。ここでフックドロップ値とは温度 23℃、湿度 60% RH の雰囲気中で炭素繊維束を垂直に吊り下げ、これに直径 1 mm、長さ 100 mm 程度のステンレスワイヤーの上部および下部の 20~30 mm を曲

げ、12gの重りを下部に掛け、上部を繊維束に引っ掛け、30分経過後の重りの落下距離で表す値である。撚りや捩れがあるとこの値が小さくなる。炭素繊維糸を用いた補強織物とする場合、一般に炭素繊維はその製造工程において切れたフィラメントのローラーへの巻き付きによる工程トラブルを防ぐため、プリカーサーの繊維束のフィラメント同士を交絡させて、炭素繊維糸に集束性を付与している。また、サイジング剤の付着量やフィラメント同士の接着により炭素繊維糸に集束性を付与している。フィラメント同士の交絡度合い、サイジング剤の付着量およびフィラメント同士の接着の度合いによって集束性を制御する。フックドロップ値が100mm以下で集束性が強すぎると、前述の織物プリプレグのカバーファクターを大きくすることが難しい場合がある。この場合、プリプレグのタック性の経時変化が大きくなったり、また、プリプレグの樹脂含浸性が劣る場合がある。その結果、スキンパネルの表面ピットや内部のボイドが発生しやすくなる。フックドロップ値が1000mm以上であると炭素繊維糸の集束性が悪くなり毛羽が発生しやすく製織性が悪くなり、また複合材料としての強度低下につながる。

#### 【0016】

また、特に、本発明に構成要素[A]として織物を用いる場合には、カバーファクターが95%以上である織物であることが好ましい。ここで、カバーファクターとは、繊維部分の存在面積がプリプレグ全体面積中に占める割合のことである。つまり、織物上に面積がS1の領域を設定したとき、その面積S1と、領域内に存在する織目（繊維間に形成される隙間）の面積の総和S2とから $Cf = [(S1 - S2) / S1] \times 100$ によって求められるCfを、任意の10カ所について求め、その単純平均をカバーファクターKcとするものである。カバーファクターKcが大きいほど、繊維の開織、拡張、扁平化が進んでいて、織目が小さい。カバーファクターが95%以上の織物プリプレグをスキンパネルとして用いることにより、スキンパネル内部の欠陥であるポロシティが少ないがゆえ剛性、強度に優れたスキンパネルとなる。また、カバーファクターが95%以上の織物プリプレグをスキンパネルとして用いることにより、スキンパネルとハニカムコアとの自己接着性が優れたハニカムサンドイッチパネルを得ることができる。また、カバーファクターが95%以上の織物プリプレグをスキンパネルとして用いることにより、織物が均一に拡がっているため、スキンパネルの表面平滑性が良いハニカムサンドイッチパネルを得ることができるとともに、樹脂をプリプレグ表面に保ちやすくプリプレグのタック経時変化が少なくなるのである。

#### 【0017】

また、カバーファクターが大きいとバーンスルー特性に優れる。ここでバーンスルー特性とは内装材として使用した時に重要な火災時などにおける炎の貫通を阻止する効果であり、すなわち耐火性の良い成形板が得られる。カバーファクターが不十分な場合は、成形体のスキンパネル表面にピット、スキンパネル内部にポロシティが発生する場合があり、クライミングドラムピール強度が小さくなる場合がある。またカバーファクターが不十分な場合、プリプレグとしてはタック性の経時変化が大きくなる場合がある。本発明に特に好ましいカバーファクターの範囲は97.5%以上である。

#### 【0018】

また、本発明に構成要素[A]として連続繊維からなる強化繊維織物を用いる場合には、強化繊維織物の目付が150~550g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。これにより優れた機械強度を有するスキンパネルを得ることができる。強化繊維織物の目付が150g/m<sup>2</sup>未満であると機械強度が不十分であることがあり、550g/m<sup>2</sup>を超えるとレイアップの際の作業性が損なわれることがある。強化繊維織物の目付は170~500g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。また、強化繊維織物の重量分率が40重量%未満であると、得られる繊維強化複合材料スキンパネルの剛性が不十分となることがあり、85重量%を超えると得られるスキンパネルにボイドが発生しやすくなる場合がある。

#### 【0019】

本発明に構成要素[B]として用いられるマトリックス樹脂は、成形中の最低粘度が0.1~1000Pa・sの熱硬化性樹脂であることが好ましい。0.1Pa・s未満であ



ると、プリプレグの硬化途中に樹脂が流動し、所望の繊維含有率のサンドイッチパネルが得られなかったり、コアクラッシュが発生することがある。また、 $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ より大きいと樹脂の流動性が少なく、得られたサンドイッチパネルにおけるフィレット形成が不十分であることがある。ここで、フィレットとはプリプレグ積層体からハニカムコアの厚み方向に、ハニカムの壁に沿って樹脂が垂れ、あるいはせり上がった状態で硬化した部分のことを言う。マトリックス樹脂の最低粘度としては $0.5\sim100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ がより好ましく、 $0.5\sim50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ がさらに好ましい。

#### 【0020】

本発明に構成要素[B]として用いられるマトリックス樹脂としては熱または光や電子線などの外部からのエネルギーにより硬化して、少なくとも部分的に三次元硬化物を形成する樹脂が主成分として用いられ、特に熱により硬化するいわゆる熱硬化性樹脂が好ましく用いられる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂などが好ましく使用され、これら2種以上を混合して用いても良い。中でも、成形が容易で物性に優れたエポキシ樹脂が好ましく用いられる。

#### 【0021】

本発明に構成要素[B]として用いられるマトリックス樹脂として、エポキシ樹脂を用いる場合、少なくともエポキシ基含有化合物と硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物であることが肝要である。かかるエポキシ基含有化合物としては、分子内に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物が好ましく用いられる。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルキシレンジアミンの、グリシジルアニリン、グリシジルorthoイジンなどのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂、オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂等、あるいはこれらの組み合わせが好ましく用いられる。かかるエポキシ樹脂組成物に使用される硬化剤としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンのような芳香族アミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン等の脂肪族アミン、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、アジピン酸ヒドラジド等のカルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリフェノール化合物、ポリメルカプタン、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体等あるいはこれらの組み合わせが好ましく用いられる。これらの中でも良好な耐熱性および硬化性を与えることから、ジアミノジフェニルスルホンの各構造異性体および／またはジシアンジアミドを含むことが好ましい。かかる硬化剤は得られるプリプレグのライフと硬化性を両立させるという観点から、エポキシ樹脂組成物における全エポキシ基含有化合物100重量部に対して、1～70重量部配合することが好ましく、15～60重量部であることがさらに好ましい。また、ジアミノジフェニルスルホンの各構造異性体および／またはジシアンジアミドを含む場合は、ジアミノジフェニルスルホンの各構造異性体の配合量は、エポキシ樹脂組成物におけるエポキシ基含有化合物100重量部に対して、15～70重量部配合するのが、また、ジシアンジアミドはエポキシ樹脂組成物におけるエポキシ基含有化合物100重量部に対して、2～15重量部配合するのが得られるプリプレグのライフと硬化性を両立させ、良好な耐熱性を与えるのでよい。

#### 【0022】

また、構成要素[B]として用いられるマトリックス樹脂としてエポキシ樹脂組成物を用いる場合は、ゴム成分、熱可塑性樹脂、揺変性付与剤、ウレア化合物、イミダゾール類より選ばれる少なくとも一種を含むエポキシ樹脂組成物であることが好ましい。これにより、エポキシ樹脂組成物の流動性を制御することができ、好ましい最低粘度を実現することができる。かかるゴム成分としては固形ゴム、液状ゴムやゴム粒子などを用いるこ

とができる。一般に固形ゴムは液状ゴムに比べて同一量をエポキシ樹脂に溶解した場合の粘度上昇が大きく、成形過程の樹脂組成物を適度な粘度レベルに保ちながら、比較的成形物の耐熱性を維持できるため好ましい。特に、樹脂組成物の粘弾性関数の温度依存性を減少し、プリプレグを扱う作業環境温度の変動があっても取扱い性が悪化しにくく、またプリプレグ放置によるタック性の経時変化を小さくし、硬化物であるスキンパネルの表面平滑性を向上することができる。

#### 【0023】

固形ゴムとしてはブタジエンとアクリロニトリルのランダムコポリマーであるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体がエポキシ樹脂との相溶性の面から好ましい。アクリロニトリルの共重合比を変化させることでエポキシ樹脂との相溶性を制御できる。さらにエポキシ樹脂との接着性をあげるために官能基を有する固形ゴムがより好ましい。官能基としては、カルボキシル基、アミノ基などがある。特にカルボキシル基を含有する固形アクリロニトリル-ブタジエンゴムが好ましい。また、水素化ニトリルゴムも耐候性に優れるため好ましい。これら固形ゴムの市販品としてNIPOL（登録商標）1072、NIPOL1072J、NIPOL1472、NIPOL1472HV、NIPOL1042、NIPOL1043、NIPOL DN631、NIPOL1001、ZETPOL（登録商標）2020、ZETPOL2220、ZETPOL3110（以上、日本ゼオン（株）製）等が挙げられる。

#### 【0024】

また、ゴム粒子としては、架橋ゴム粒子、及び架橋ゴム粒子の表面に異種ポリマーをグラフト重合したコアシェルゴム粒子が好ましく用いられる。市販の架橋ゴム粒子としては、カルボキシル変性のブタジエン-アクリロニトリル共重合体の架橋物からなるXER-91（型番、日本合成ゴム工業（株）製）、アクリルゴム微粒子からなるCX-MNシリーズ（型番、日本触媒（株）製）、YR-500シリーズ（型番、東都化成（株）製）などを使用することができる。また、市販のコアシェルゴム粒子としては、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体からなるパラロイド（登録商標）EXL-2655（呉羽化学工業（株）製）、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体からなるスタフィロイド（登録商標）AC-3355、TR-2122（型番、武田薬品工業（株）製）、アクリル酸ブチル・メタクリル酸メチル共重合体からなるPARALOID（登録商標）EXL-2611、EXL-3387（型番、Rohm & Haas社製）などを使用することができる。

#### 【0025】

これらゴム成分は靱性向上の反面、樹脂の弾性率や耐熱性を低下させやすいため、配合する場合は添加量をエポキシ樹脂組成物全体に対して0.1～10重量%とすることが好ましく、2～6重量%であることがさらに好ましい。

#### 【0026】

また、かかる熱可塑性樹脂としては、主鎖に、炭素-炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、尿素結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール結合、カルボニル結合から選ばれる結合を有する熱可塑性樹脂が好ましく使用される。ポリアクリレート、ポリアミド、ポリアラミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなエンジニアリングプラスチックに属する熱可塑性樹脂の一群がより好ましく使用される。特に好ましくは、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどが、耐熱性にも優れることから好ましく使用される。

#### 【0027】

また、これらの熱可塑性樹脂が熱硬化性樹脂との反応性を有することは靱性向上および硬化樹脂の耐環境性維持の観点から好ましい。特に好ましい官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、水酸基などが挙げられる。かかる熱可塑性樹脂の配合量は、エポキシ樹脂組成物における全エポキシ基含有化合物100重量部に対して、好ましくは1～30重

量部配合するのが、エポキシ樹脂組成物に適度な流動性を与え、得られる炭素繊維強化プラスチックの機械強度を高める作用を有するのでよい。

#### 【0028】

また、かかる揺変性付与剤としてはタルク、ケイ酸アルミニウム、微粒子状シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、モンモリロナイト、スメクタイト、カーボンブラック、炭化ケイ素、アルミナ水和物等の無機粒子が挙げられる。なかでも微粒子状シリカは樹脂組成物に加えた際に揺変性発現効果が大きいことが知られているが、そのみでなく樹脂組成物の粘弾性関数の温度依存性を減少し、プリプレグを扱う作業環境温度の変動があっても取扱い性が悪化しにくく、またプリプレグ放置によるタック性の経時変化を小さくし、硬化物であるスキンパネルの表面平滑性を向上せしめ、ハニカムコアへの自己接着性に優れる効果を与えるため好ましい。二酸化ケイ素を基本骨格とする微粒子状シリカとして、例えば一次粒径の平均値は5～40 nmの範囲にあるものがアエロジル（日本アエロジル（株）製）の商標にて市販されている。一次粒子径が40 nm以下と細かいことが十分な増粘効果を与えるため好ましい。粒子径は電子顕微鏡にて評価する。比表面積としては50～400 m<sup>2</sup>/gの範囲のものが好ましい。シリカの表面がシラノール基で覆われているものが一般的に用いられるが、シラノール基の水素をメチル基、オクチル基、ジメチルシロキサン等で置換した疎水性微粒子状シリカを用いることは樹脂の増粘効果、チキソトロピー性安定化の面および成形品の耐水性、圧縮強度に代表される力学物性を向上する面からより好ましい。かかる揺変性付与剤を配合する場合、エポキシ樹脂組成物全体に対して0.1～8重量%の範囲で添加することが好ましい。0.1重量%未満ではハニカムサンドイッチパネルのスキンパネル表面にピットや樹脂かすれが発生しやすく、一方、8重量%を超えると樹脂粘度が高すぎ、強化繊維への含浸が困難になりやすい。より好ましい添加量は0.2～5重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.3～3重量%の範囲である。

#### 【0029】

熱可塑性樹脂、ゴム成分と揺変性付与剤は単独で使用してもよいが、熱可塑性樹脂と揺変性付与剤、またはゴム成分と揺変性付与剤を併用した場合がスキンパネル表面のピット低減とプリプレグのタック性向上、経時変化抑制や成形物の耐熱性維持のためより好ましい。その場合のもっとも好ましい添加量は熱可塑性樹脂と揺変性付与剤を併用する場合、エポキシ樹脂組成物全体に対して熱可塑性樹脂5～25重量%および揺変性付与剤0.3～3重量%であり、ゴム成分と揺変性付与剤を併用する場合、ゴム成分2～4重量%および揺変性付与剤0.3～3重量%の範囲である。

#### 【0030】

また、かかるウレア化合物としては、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素(DCMU)、3-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2,4-ビス(3,3-ジメチルウレイド)トルエン等の第二アミンとイソシアネートの反応により得られる化合物が好ましく用いられる。かかるウレア化合物の配合量は、エポキシ樹脂組成物における全エポキシ樹脂100重量%に対して、好ましくは0～10重量%配合するのが、エポキシ樹脂組成物に適度な流動性を与えると同時に、優れた硬化性を付与するので好ましい。

#### 【0031】

また、かかるイミダゾール類としては2-エチル-4-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどを好適に用いることができる。かかるウレア化合物の配合量は、エポキシ樹脂組成物における全エポキシ樹脂100重量部に対して、好ましくは0～7重量部配合するのが、エポキシ樹脂組成物に適度な流動性を与えると同時に、ポットライフが優れるので好ましい。

#### 【0032】

適度な流動性を有し、優れた硬化性およびポットライフを与えることから、本発明の構成要素[B]として用いられるマトリックス樹脂としてのエポキシ樹脂組成物には、ゴム成分、熱可塑性樹脂、揺変性付与剤、ウレア化合物、イミダゾール類より選ばれる少なくとも二種を含むことがさらに好ましい。この組み合わせとしては、熱可塑性樹脂およびウ

レア化合物を含有することが好ましい。このとき、エポキシ樹脂組成物 100 重量部に対し、熱可塑性樹脂とウレア化合物の合計が 1~30 重量部になることが、特に優れた流動性および硬化性を与えるため、特に好ましい。さらに、かかるエポキシ樹脂組成物には上記以外的高分子化合物、有機粒子等の任意の成分をそれぞれの目的に応じて配合することができる。高分子化合物としては熱可塑性エラストマーを添加することができる。特にポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーが好ましく配合される。ポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーを配合したエポキシ樹脂組成物は、優れたタック性を示しながら、低粘度であり、ドレープ性、強化繊維への含浸性にも優れる。また、このような熱可塑性エラストマーを配合しない場合に比較して、樹脂の粘弾性関数の温度依存性、特に室温付近での変化が小さいため、プリプレグの取扱性の温度依存性が小さくなるため好ましい。従って、これを用いたプリプレグは、タック性、ドレープ性、得られるサンドイッチパネルの表面品位などにおいて優れた特性を発現し得る。このような効果を得るためには、ポリエステル系またはポリアミド系エラストマーを熱硬化性樹脂 100 重量部に対して 1~20 重量部配合することが好ましい。ポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーの融点は熱硬化性樹脂組成物の硬化後の耐熱性に影響を与えるため、100℃以上であることが好ましく、さらには 140℃以上であることが好ましい。熱可塑性樹脂粒子としては、ポリアミドあるいはポリイミドの粒子が好ましく用いられる。これら熱可塑性樹脂粒子の配合により得られるサンドイッチパネルのスキンパネル／ハニカムコア間の接着強度向上効果、さらにはスキンパネルに高度の耐衝撃性を付与させることができる。市販のポリアミド粒子としては、SP-500（型番、東レ（株）製）、オルガソール（登録商標、ATO CHEM 社製）などを好ましく使用することができる。熱可塑性樹脂粒子としては、その大きさは平均一次粒子径が 1~50  $\mu\text{m}$  の範囲であることが好ましい。平均一次粒子径が 1  $\mu\text{m}$  未満ではスキンパネル／ハニカムコア間の接着強度向上効果が小さくなり、50  $\mu\text{m}$  を超えると強化繊維の配列を乱し、強度低下を起こしたり含浸不良となる可能性がある。より好ましくは平均一次粒子径が 1~30  $\mu\text{m}$  の範囲である。なお、これら粒子を配合する場合には、接着強度向上と、強化繊維の配列を乱れによる強度低下を起こさないために、エポキシ樹脂組成物全体に対し、1~18 重量%、好ましくは 2~10 重量%配合することが好ましい。

#### 【0033】

構成要素 [C] は空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂であり、強化繊維である構成要素 [A] の外表面側に配置される。ここで、空隙を有するとは、マトリクス樹脂が硬化時に流動して構成要素 [C] を通過できることを意味する。これにより、樹脂がプリプレグの構成要素 [A] の側から構成要素 [C] を通り抜けてハニカム側に移動し、フィレットを形成することができる。空隙を有しない場合、樹脂の流動性が少なくなり樹脂がハニカム壁を充分濡らすことができず、得られたサンドイッチパネルにおけるフィレット形成が不十分であることがあり、特にツール側スキンパネルとハニカムコアとの接着強度が不足しやすい。

#### 【0034】

また、構成要素 [C] が空隙を有することにより、全表面を被覆することはないため、プリプレグの作製時にもマトリックス樹脂の通過や含浸が容易であり、タック性、ドレープ性などの取扱いの優れたプリプレグとなる。さらに空隙を有する構成要素 [C] は、プリプレグ表面に一定量の樹脂を保持する機能を有するため、通常のプリプレグと比較して、タック性の調整幅が大きいうえ、タック性の経時変化をきわめて小さくする効果を有する。連続形態とは、網状、ランダム状など積層面内方向に連続した形態を意味する。構成要素 [C] が連続形態を有すると、構成要素 [B] が成形時に流動しても構成要素 [C] の面密度すなわち単位面積あたりの重量（以下、目付という）が保持される。これにより、ハニカム壁とプリプレグの構成要素 [A] との接触部において、接触圧によりマトリクス樹脂 [B] が排除されても、接触部に極めて高濃度に構成要素 [C] を配置させることができる。それによりスキンパネルとハニカムコアとの接着強度が強化される。構成要素 [C] が粒子状であるなど連続形態を有しない場合、樹脂の流動に際して構成要素 [C] が

散逸してしまい、接触部が十分に強化されない。構成要素 [C] の連続性は、上記の効果を損なわない範囲で、継ぎ目等の存在により部分的に失われていてもよいが、上に示した効果を効果的に発現する観点から、少なくとも使用されるハニカムのセルのサイズより大きな範囲で連続していることが必要である。

#### 【0035】

また、構成要素 [C] は連続形態であるとともに、ランダム形態であることが好ましい。ランダム形態とは、一定周期で同一の構造が繰り返される構成（例えばモノフィラメントあるいはマルチフィラメントの平行配列、あるいは、織物、編物、組紐などの規則的なファブリック構造）をとらないことを意味する。これにより、構成要素 [C] の面内剪断変形が拘束され、目付の保持性が増す。しかもこのような形態は、単なる散布や吹付けで実現することが可能で、規則的なファブリックを作製する場合のように織機などの特別の装置を必要としない。このような形態は、長繊維不織布を利用することによって最も好適に実現できる。長繊維不織布は、織物、マットと比較して、原料樹脂を一旦フィラメントにすることなく、直接樹脂からファブリックを得ることができる点において生産性に優れる。

#### 【0036】

構成要素 [C] は、本発明のプリプレグにおいて構成要素 [A] の外表面側に配置される。こうすることにより、プリプレグをハニカムと接触させたときに確実に構成要素 [A] とハニカムに挟まれて配置され、硬化後のハニカム積層板からスキン材を引き剥がそうとするとクラックが構成要素 [C] に阻まれるため、自己接着性が極めて高くなる。

#### 【0037】

構成要素 [C] はプリプレグの表裏2面の外表面のうち、片面のみに配されていても、両面にとともに配されていてもよい。片面に配すると、コア接触面以外に無駄に配される構成要素 [C] が減ることになるので効率的である。一方両面に配すると、積層時にプリプレグの表裏の区別に特段の注意を払わなくても確実にハニカム接触面に構成要素 [C] が配されるので、積層工数の削減や積層ミスが防げ、ひいては製造コストの削減が可能となる。

#### 【0038】

本発明のプリプレグは、構成要素 [C] の空隙率（これは、空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂の平面における空隙の占める割合（％）をいう）が15％～90％の範囲、好ましくは20～85％の範囲、特に好ましくは30～80％の範囲にあることが好ましい。構成要素 [C] の空隙率が15％未満となると、ハニカムサンドイッチパネル成形時に樹脂の流動性が少なく、得られたサンドイッチパネルにおけるフィレット形成が不十分であることがある。また、構成要素 [C] の空隙率が90％を超えると、必要な目付を得ることが難しくなったり、目付のバラツキが大きくなることがある。構成要素 [C] の空隙率は、厚さ方向に透過してみたときの空隙部の投影面積が全面積に占める割合であり、例えば次の手順に従って求めることができる。プリプレグを任意の大きさ（構成要素 [C] が規則的構造を有する場合はその構造の大きさより大きな範囲）に切りだし、構成要素 [B] を溶出させ構成要素 [C] は溶出させない溶剤等を用いて構成要素 [C] を抽出する。次に溶剤を除去する。これをマイクロ스코プ（例えばキーエンス（株）製のデジタルHD マイクロ스코プVB-6010）で観察し、画像解析により空隙部を同定し、その面積を算出する。部分的な空隙率のばらつきの影響を排除するため、この評価は任意に選んだ5箇所以上について同様の評価を行い、その平均をとるのがよい。

#### 【0039】

本発明のプリプレグの構成要素 [C] は、連続形態を有することを特徴とするが、好ましい物性を得るためには、構成要素 [C] の目付ができるだけ均一であることが望ましい。また、構成要素 [C] の目付が $2\text{ g/m}^2 \sim 20\text{ g/m}^2$ の範囲内にあることが好ましく、 $3\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ の範囲内にあることがより好ましい。構成要素 [C] の目付がこれらの範囲より小さいと、自己接着強度が低下する傾向で、逆に大きいとスキン材に要求される他の特性が低下することがある。

## 【0040】

本発明のプリプレグの各構成要素の重量比は、下記(式1)を満たすことが好ましい。

$$1 < [A] / ([B] + [C]) < 1.5 \quad (\text{式1})$$

$[A] / ([B] + [C])$  の値がこの範囲より小さいとスキンパネルの補強繊維の効果が減少し、その力学的特性が損なわれる傾向があり、逆にこの範囲より大きいと、フィレット形成が不十分になったりコアとの接触面靱性が低下したりして自己接着強度が低下する傾向がある。

## 【0041】

構成要素[C]の素材は熱可塑性樹脂である。主鎖に、炭素炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール結合、カルボニル結合から選ばれる結合を有する熱可塑性樹脂が代表的である。特に、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアラミド、ポリベンズイミダゾールは靱性に優れるので自己接着性を高くすることができるので適している。この中でも、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアラミドは、高靱性かつ耐熱性良好であるため本発明に好適である。ポリアミドの靱性は特に優れており非晶質透明ナイロンに属するものを使用することにより耐熱性をも兼ね備えることができる。ポリアミドのうちナイロン12は、所望の形状や構成を得やすく、かつ靱性が非常に高く、吸水による特性の低下が少ない等の特長を有しており特に好ましい。構成要素[C]として、複数種の熱可塑性樹脂の長繊維を組合わせて使用すること、あるいは、複数種の熱可塑性樹脂を複合紡糸した長繊維を使用することもできる。これらの方法は、材料の組合わせを最適化することにより、複合材料の特性を向上させることが可能なため好ましい。

## 【0042】

構成要素[C]の素材の弾性率および降伏強度は、構成要素[B]の樹脂硬化物の弾性率および降伏強度より低いほうが、スキンパネル引き剥がし時にクラックの抵抗材として有効なために好ましい。しかし、一方で構成要素[C]の素材の弾性率がエラストマーのように低い場合、複合材料成形中の圧力、温度あるいは昇温速度等の条件変化によって変形しやすく、積層板層間の厚みがばらついたり成形条件変化に伴って変化しやすくなり、結果として複合材料の物性が不安定となる。したがって、構成要素[C]の素材のバルクでの曲げ弾性率が0.8~4GPaの範囲にあることが成形条件変化に鈍感な安定した高靱性を得るために好ましい。また、構成要素[C]を繊維状としたときの引張弾性率が0.4~50GPaの範囲にあることも上記同様の理由から好ましい。特に構成要素[B]の剛性を複合材料の圧縮強度の発現に活かしたまま、破断伸度が高く高靱性を有する構成要素[C]で複合材料の層間を高靱化する目的で使用する場合は、むしろ2~20重量%の少ない範囲のほうが好適であり、さらに好ましくは4~13重量%の範囲である。

## 【0043】

以上述べたような構成のプリプレグの製造方法としては、以下のような方法を用いることができる。

## [方法1]

構成要素[A]に構成要素[B]を含浸させたものの表面に構成要素[C]を平面状にランダムに配置することによりプリプレグを形成する。このままでは、構成要素[C]がプリプレグ表面に露出したままになり、タック性が不十分になるので、散布後、ヒートローラーなどを用いて加熱加圧し、構成要素[C]に構成要素[B]を含浸させることが望ましい。この方法の変法として、構成要素[A]に構成要素[B]を含浸させたものの表面に構成要素[C]を平面状にランダムに配置した後、離型紙などの上に塗布した構成要素[B]を貼りあわせて加熱加圧して含浸させてもよい。

## [方法2]

離型紙などの支持体に塗布することにより、フィルム状に成型した構成要素[B]の表面に構成要素[C]を平面状にランダムに配置し、構成要素[A]と貼りあわせ、加熱加圧することによりプリプレグを形成する。

## [方法3]

構成要素[A]の上に構成要素[C]を平面状にランダムに配置し、ついで構成要素[B]を含浸させることによりプリプレグを形成する。

## [方法4]

構成要素[A]に構成要素[B]を含浸させたものの上に構成要素[C]の不織布を貼りあわせることによりプリプレグを形成する。この場合、このままでは、構成要素[C]がプリプレグ表面に露出するので、タック性が不十分になるおそれがあるので、貼りあわせ後、ヒートローラーなどを用いて加熱加圧し、構成要素[C]に構成要素[B]を含浸させることが望ましい。この方法の変法として、構成要素[C]の不織布にもあらかじめ構成要素[B]を含浸させておいてもよい。

## [方法5]

離型紙などの支持体に塗布することによりフィルム状に成型した構成要素[B]、構成要素[C]の不織布、構成要素[A]を任意の順序でまたは同時に順不同で貼りあわせ加熱加圧することによりプリプレグを形成する。この場合、重ね合せの位置関係を、構成要素[C]の不織布が、構成要素[A]とフィルム状に成形した構成要素[B]に挟まれるようにすると、構成要素[C]の不織布に構成要素[B]が含浸されるのが容易になるため好ましい。

## 【0044】

本発明のハニカム積層複合材料は、本発明のプリプレグをハニカム材と少なくとも一面において直接接触させて積層し、その接触部に圧力を加えたまま熱、光などの手段を用いて構成要素[B]を硬化させながらハニカムコアに接着させるコキュア法にて成形することができる。プリプレグとハニカムとの接触部に圧力を加えたままプリプレグのマトリクス樹脂を硬化させる方法としては、真空バッグ成形、真空バッグを用いたオートクレーブ成形、プレス成形等を用いることができるが、より高品質、高性能のハニカムサンドイッチパネルを得るためにはオートクレーブ成形が好ましい。

## 【0045】

このハニカム積層複合材料において、構成要素[B]が硬化してスキンパネルのマトリクス樹脂硬化物[D]となる。構成要素[C]はハニカム材とそれに隣接する構成要素[A]との間に配置され、スキンパネルを引き剥がそうとすると、クラックが高靱性な構成要素[C]によってその進展を阻まれ、高い自己接着強度を発現する。こうして得られたハニカム積層材においては、ASTM D1781に準拠したクライミングドラムピールトルクが好ましくは $33\text{ N}\cdot\text{m}/\text{m}$ 以上、より好ましくは35以上に相当する高い自己接着性を得ることができる。

## 【実施例】

## 【0046】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。各実施例、比較例については、プリプレグの作製、複合材料等の作製、各種物性の測定は次に示す方法で行った。実施例、比較例の内容は表1に纏めて示した。

## 【0047】

## 1. プリプレグの作製

表1に示す樹脂組成物(表中数字は重量部を表す)をリバースロールコーターを用いて離型紙上にコーティングして所定の樹脂目付の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムの表面に各種目付の不織布を貼り合わせたものを作製した。これを強化繊維織物の両側に不織布が内側になるよう重ね合せてヒートロールを用い、加熱加圧しながら樹脂組成物を含浸させ、プリプレグを作製した。なお、強化繊維織物は東レ(株)製、炭素繊維“トレカ(登録商標)” T700G-12K(繊維数12000本、引張強度 $4.9\text{ GPa}$ 、

引張弾性率 240 GPa、引張伸度 2.1% からなる平織織物 CF6273H (織物厚み 0.22 mm、糸幅/糸厚み比 69.2、カバーファクター 99.7%)、繊維目付 193 g/m<sup>2</sup>) を用いた。

#### 【0048】

##### 2. 空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂の空隙率の測定

先ず、300 mm 幅の織物プリプレグを幅と垂直方向に 100 mm に切り出し、300 mm × 100 mm のサンプルを 2 枚得た。このサンプルを元の織物プリプレグの幅方向に、均等に 3 分割し、100 mm × 100 mm の観察用サンプルを 6 個切り出した。切り出したサンプルをメチルエチルケトン中に浸漬し、構成要素 [C] を抽出した。これを、真空乾燥機中で乾燥させメチルエチルケトンを除去した。観察用サンプルの中央部を、キーエンス (株) 製のデジタル HD マイクロスコープ VB-6000 で観察し、録画して画像を得た。この時、レンズはキーエンス (株) 製の VB-G25 (接触タイプ) を用い、次いで得られた画像を画像処理用ソフト (Adobe Systems, Inc. 製 Adobe Photoshop Elements (日本語版)) にて、「イメージ」メニューから「色調補正」を選び、さらに「2 階調化」を選択し、しきい値を 128 として 2 値化した。さらに、「イメージ」メニューから「ヒストグラム」を選び、チャンネルを「輝度」にして 2 値化した画像のヒストグラムを表示させた。ヒストグラムで表示される「レベル」が 128 となるように表示されるように画面上のポインタを静止させた時の「比率」の値を読みとり、空隙率とした。この空隙率を 6 個の観察用サンプルについて求め、その平均空隙率を求めた。

#### 【0049】

##### 3. 積層体 (複合材料) の 0° 圧縮強度

上記した方法により作製したプリプレグを繊維方向を揃え、室温乾燥状態で測定するのは 6 プライ、高温吸湿状態で測定するのは 4 プライ積層し、オートクレーブにて、180℃ で 2 時間、0.59 MPa の圧力下、昇温速度 1.5℃/昇温で成型して積層体を作製した。この積層体について、JIS K7076 に従い、0° 圧縮強度を求めた。かかる圧縮強度は、5 個の試料について測定し、その平均 0° 圧縮強度を求めた。また測定については、室温乾燥状態および高温吸湿状態 (98℃ 温水に 2 日浸漬後、82℃ 加熱) で行った。

#### 【0050】

##### 4. サンドイッチパネルの作製

###### (1) サンプルの積層

ハニカムコアとして、ノーメックスハニカム SAH1/8-8.0 (昭和飛行機 (株) 社製、型番: SAH1/8-8.0、厚み 12.7 mm) を用いた。また、プリプレグは、前記した織物プリプレグを用い、ハニカムコアの上下ともに (±45°) / (0° / 90°) の 2 プライ対称積層構成 (ハニカムコアに対して最外層は ±45°) とした。ここで、ハニカムコアとプリプレグの寸法は、40 cm (短手方向) × 50 cm (長手方向) とし、プリプレグは、短手方向がハニカムコアのリボン (L) 方向、プリプレグの縦糸方向になるように積層した。

#### 【0051】

###### (2) サンプルの成形

下記 (a) ~ (d) の手順で行った。

(a) ハニカムコアにプリプレグを積層した未成形体を、離型剤、例えば、フリコート (登録商標) 44-NC (THE DEXTER CORPORATION 製) をコートしたアルミニウムツール板上に載置する。

(b) ナイロンフィルムで未成形体を覆った後、ナイロンフィルム内 (以下、系内と略記) を真空状態に保った状態で、そのままオートクレーブ内に入れる。

(c) オートクレーブ内の圧力を 0.15 MPa まで上昇させ、次に系内の圧力を常圧に戻し、次いでオートクレーブ内の圧力を 0.30 MPa まで昇圧した後に昇温を開始する。



(d) オートクレーブ内の圧力は成形完了まで 0.30 MPa にて保持したままとし、1.5℃/分で 180℃まで昇温し、次に 180℃で 2 時間放置して樹脂を硬化させつつハニカムコアと接着させた後、室温まで 2℃/分で降温し、ハニカムコキュア成形体、すなわちハニカムサンドイッチパネルとする。

#### 【0052】

##### 5. クライミングドラムピール強度の測定

上記した成形体からサンプルを切り出し、ASTM D1781 法に従って、アルミニウムツール板側のスキンパネルとハニカムコア間のクライミングドラムピール強度を測定した。測定数は  $n=4$  とし、平均値を求めた。

#### 【0053】

##### (実施例 1)

下記原料を混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した。

- (1) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (“スミエポキシ” ELM434、住友化学工業(株)製) 40 重量部
- (2) 液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (“エピコート” 828、ジャパンエポキシレジン(株)製) 30 重量部
- (3) オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂 (AER4152、旭化成エポキシ(株)製) 30 重量部
- (4) 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (スミキュア S、住友化学工業(株)製) 34.8 重量部
- (5) 固形ゴム (Nipol1072、日本ゼオン(株)製) 4 重量部

このマトリックス樹脂組成物をリバースロールコーターを用いて離型紙上にコーティングして樹脂目付 80.6 g/m<sup>2</sup> の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムの表面にナイロン 12 繊維不織布 (日本バイリーン(株)製、空隙率 55%、繊維目付 5 g/m<sup>2</sup>) を貼り合わせたものを作製した。これを強化繊維織物の両側に不織布が内側になるよう重ね合せてヒートロールを用い、しながら樹脂組成物を含浸させ、プリプレグを作製した。強化繊維織物は東レ(株)製、炭素繊維 “トレカ (登録商標)” T700G-12K (繊維数 12000 本、引張強度 4.9 GPa、引張弾性率 240 GPa、引張伸度 2.1%) からなる平織織物 CF6273H (織物厚み 0.22 mm、糸幅/糸厚み比 69.2%、カバーファクター 99.7%)、繊維目付 193 g/m<sup>2</sup>) を用いた。

#### 【0054】

このプリプレグを用いて以下に示す方法により積層体 (複合材料) を得た。前記した方法により作製したプリプレグを繊維方向を揃え、室温乾燥状態で測定するものは 6 プライ、高温吸湿状態で測定するものは 4 プライ積層し、オートクレーブにて、180℃で 2 時間、0.59 MPa の圧力下、昇温速度 1.5℃昇温で成型して積層体を作製した。得られた積層体からサンプルを切り出し試験片とした。この試験片を用いて、JIS K7076 に従い、0° 圧縮強度を求めた。また測定については、室温乾燥状態および高温吸湿状態 (98℃温水に 2 日浸漬後、82℃加熱) で行った。その結果、室温乾燥状態での 0° 圧縮強度は 677 MPa、高温吸湿状態では 566 MPa であった。

#### 【0055】

また、このプリプレグを用いて以下に示す方法によりハニカムサンドイッチパネルを得た。ハニカムコアとして、ノーメックスハニカム SAH1/8-8.0 (昭和飛行機(株)社製、型番: SAH1/8-8.0、厚み 12.7 mm) を用いる。また、プリプレグは、前記した織物プリプレグを用い、ハニカムコアの上下ともに (±45°) / (0° / 90°) の 2 プライ対称積層構成 (ハニカムコアに対して最外層は ±45°) とした。ここで、ハニカムコアとプリプレグの寸法は、40 cm (短手方向) × 50 cm (長手方向) とし、プリプレグは、短手方向がハニカムコアのリボン (L) 方向、プリプレグの縦糸方向になるように積層した。続いて、ハニカムコアにプリプレグを積層した未成形体を、離型剤、フリコート 44-NC (THE DEXTER CORPORATION 製) をコートしたアルミニウムツール板上に載置した。さらに、ナイロンフィルムで未成形体を覆

った後、ナイロンフィルム内（以下、系内と略記）を真空状態に保った状態で、そのままオートクレーブ内に入れた。オートクレーブ内の圧力を0.15MPaまで上昇させ、次に系内の圧力を常圧に戻し、次いでオートクレーブ内の圧力を0.30MPaまで昇圧した後昇温を開始した。オートクレーブ内の圧力は成形完了まで0.30MPaにて保持したままとし、1.5℃/分で180℃まで昇温し、次に180℃で2時間放置して樹脂を硬化させつつハニカムコアと接着させた後、室温まで2℃/分で降温し、ハニカムコキユア成形体、すなわちハニカムサンドイッチパネルとした。得られたハニカムサンドイッチパネルからサンプルを切り出して試験片とした。この試験片を用いて、ASTM D1781法に従って、アルミニウムツール板側のスキンパネルとハニカムコア間のクライミングドラムピール強度を測定すると38.7N・m/mであった。

**【0056】****(実施例2)**

実施例1と同じマトリックス樹脂組成物をリバースロールコーターを用いて離型紙上にコーティングし、樹脂目付76.4g/m<sup>2</sup>の樹脂フィルムを作製し、この樹脂フィルムの表面にナイロン12 繊維不織布（日本バイリーン（株）製、空隙率46%、繊維目付7.5g/m<sup>2</sup>）を貼り合わせたものを作製した以外は実施例1と同様にしてプリプレグおよび積層体、ハニカムサンドイッチパネルを作製し、前記した方法に従い0°圧縮強度を測定すると、室温乾燥状態では655MPa、高温吸湿状態では516MPaであった。クライミングドラムピール強度を測定すると41.4N・m/mであった。

**【0057】****(実施例3)**

実施例1と同じマトリックス樹脂組成物をリバースロールコーターを用いて離型紙上にコーティングし、樹脂目付64.3g/m<sup>2</sup>の樹脂フィルムを作製し、この樹脂フィルムの表面にナイロン12 繊維不織布（日本バイリーン（株）製、空隙率31%、繊維目付10g/m<sup>2</sup>）を貼り合わせたものを作製した以外は実施例1と同様にしてプリプレグおよび積層体、ハニカムサンドイッチパネルを作製し、前記した方法に従い0°圧縮強度を測定すると、室温乾燥状態では633MPa、高温吸湿状態では482MPaであった。クライミングドラムピール強度を測定すると48.5N・m/mであった。

**【0058】****(実施例4)**

実施例1と同じマトリックス樹脂組成物をリバースロールコーターを用いて離型紙上にコーティングし、樹脂目付78.6g/m<sup>2</sup>の樹脂フィルムを作製し、この樹脂フィルムの表面にナイロン66 からなる編物を貼り合わせたものを作製した以外は実施例1と同様にしてプリプレグおよび積層体、ハニカムサンドイッチパネルを作製した。編物は、一口筒編機（小池機械製作所製、MODEL CR-B）を用いて、ナイロン66 マルチフィラメント（16.5dtex（15denier）、7フィラメント）の編物（平編、空隙率48%、繊維目付6.5g/m<sup>2</sup>）を作製し用いた。前記した方法に従い0°圧縮強度を測定すると、室温乾燥状態では660MPa、高温吸湿状態では555MPaであった。クライミングドラムピール強度を測定すると38.2N・m/mであった。

**【0059】****(実施例5)**

実施例1と同じマトリックス樹脂組成物をリバースロールコーターを用いて離型紙上にコーティングし、樹脂目付80.6g/m<sup>2</sup>の樹脂フィルムを作製し、この樹脂フィルムの表面にナイロン12 からなる網状体を貼り合わせたものを作製した以外は実施例1と同様にしてプリプレグおよび積層体、ハニカムサンドイッチパネルを作製した。網状体は特公昭40-155号公報の方法に従ってフィルムに切り目を施し、そして二軸延伸することにより製造した空隙率58%、繊維目付5g/m<sup>2</sup>ものを用い、マトリックス樹脂との接着性の改善を目的としてコロナ放電処理した後使用した。コロナ放電処理は特開平1-87246号公報の方法に従って行った。前記した方法に従い0°圧縮強度を測定すると、室温乾燥状態では672MPa、高温吸湿状態では560MPaであった。クラ

イミングドラムピール強度を測定すると  $38.0 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{m}$  であった。

【0060】

(実施例6)

実施例1と同じマトリックス樹脂組成物をリバースロールコーターを用いて離型紙上にコーティングし、樹脂目付  $76.4 \text{ g}/\text{m}^2$  の樹脂フィルムを作製し、この樹脂フィルムの表面に直径  $2 \text{ mm } \phi$  の通孔を全面に有するポリエーテルイミドフィルム（空隙率35%、フィルム目付  $7.5 \text{ g}/\text{m}^2$ ）を貼り合わせたものを作製した以外は実施例1と同様にしてプリプレグおよび積層体、ハニカムサンドイッチパネルを作製し、前記した方法に従い  $0^\circ$  圧縮強度を測定すると、室温乾燥状態では  $648 \text{ MPa}$ 、高温吸湿状態では  $532 \text{ MPa}$  であった。クライミングドラムピール強度を測定すると  $40.2 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{m}$  であった。

(比較例1)

実施例1と同じマトリックス樹脂組成物をリバースロールコーターを用いて離型紙上にコーティングし作製した樹脂目付  $64.3 \text{ g}/\text{m}^2$  の樹脂フィルムを強化繊維織物に含浸させ、プリプレグを作製した。かかるプリプレグを用いた以外は実施例1と同様にしてハニカムサンドイッチパネルを作製し、前記した方法に従いクライミングドラムピール強度を測定すると  $26.9 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{m}$  であった。

【0061】

(比較例2)

実施例1に記載したマトリックス樹脂組成物に熱可塑性樹脂粒子（SP-500、東レ（株）製）10重量部を加えて調製したマトリックス樹脂組成物をリバースロールコーターを用いて離型紙上にコーティングし作製した樹脂目付  $64.3 \text{ g}/\text{m}^2$  の樹脂フィルムを強化繊維織物に含浸させ、プリプレグを作製した。かかるプリプレグを用いた以外は実施例1と同様にしてハニカムサンドイッチパネルを作製し、前記した方法に従いクライミングドラムピール強度を測定すると  $28.6 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{m}$  であった。

【0062】

実施例1～5と比較例1、2の比較から、クライミングドラムピール強度を指標とするスキンパネルとハニカムコアとの接着性について、本発明のプリプレグが大きく優れることが分かる。

【0063】

【表 1】

構成要素 [A]		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
構成要素 [B]	目付 (g/m <sup>2</sup> )	193	193	193	193	193	193	193	193
	" スミエポキシ" ELM434	40	40	40	40	40	40	40	40
	エポキシ樹脂	30	30	30	30	30	30	30	30
	" Ep828"	30	30	30	30	30	30	30	30
	" AER4152"	30	30	30	30	30	30	30	30
	" スミキュア" S	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8
構成要素 [C]	硬化剤	4	4	4	4	4	4	4	4
	固形ゴム	0	0	0	0	0	0	0	10
	熱可塑性粒子	不織布	不織布	不織布	細物	網状体	穴あきフィルム	---	---
	種類								
	空隙率 (%)	55	46	31	48	58	35	---	---
構成要素 [A] [B] [C] の重量比 [A] / ([B] + [C])	目付 (g/m <sup>2</sup> )	5	7.5	10	6.5	5	7.5	---	---
	0° 圧縮強度 (MPa)	677	655	633	660	672	648	720	666
	室温乾燥状態	566	516	482	555	560	532	612	542
	高温吸湿状態	38.7	41.4	48.5	38.2	38.0	40.2	26.9	28.6
	クライミンググラムピール強度 (N・m/m)								

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 スキン材に要求される諸特性を満たしながらハニカムとの自己接着性に優れたプリプレグと、それによる軽量で力学特性に優れたハニカム積層複合材を提供すること。

【解決手段】 次の構成要素 [A]、[B]、[C] からなるハニカム自己接着用プリプレグであって、構成要素 [C] が [A] より外表面側に配されているプリプレグである。

[A]：連続繊維からなる強化繊維

[B]：マトリックス樹脂

[C]：空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂

また、次の構成要素 [A]、[C]、[D]、[E] からなるハニカム積層複合材料において、構成要素 [C] がハニカム層とそれに隣接する構成要素 [A] との間に配されていることを特徴とする積層複合材である。

[A]：連続繊維からなる強化繊維

[C]：空隙を有しかつ連続形態を有する熱可塑性樹脂

[D]：マトリックス樹脂硬化物

[E]：ハニカム

また、前記のプリプレグとハニカムとを接触させて積層し、その接触部に圧力を加えたままプリプレグのマトリックス樹脂を硬化させる前記積層複合材の製造方法を提供する。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 0 5 7 1 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 1 5 9 ]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
氏 名	東レ株式会社